



Peynirde Mikrobiyel Lipolizin Oluşumu ve Lezzet Gelişimine Katkısı

Ahmet ERDOĞAN¹, Alper BARAN^{2✉}, Mustafa ATASEVER³

1. Atatürk Üniversitesi, Erzurum Meslek Yüksekokulu, Gıda Teknolojisi, Erzurum.
2. Atatürk Üniversitesi, Hınıs Meslek Yüksekokulu, Laborant ve Veteriner Sağlık, Erzurum.
3. Atatürk Üniversitesi Veteriner Fakültesi Gıda Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Erzurum.

Özet: Peynirin olgunlaşmasında proteoliz ve lipoliz gibi çeşitli biyokimyasal değişiklikler meydana gelir. Lipoliz, özellikle Mavi ve Sert İtalyan peyniri gibi yoğun lipolizin gerçekleştiği peynir türlerinde olgunlaşma süresince gözlemlenen önemli bir biyokimyasal olaydır. Triaçilgliserolun yağ asiti ve gliserol arasındaki bağı parçalayan hidrolaz (lipaz ve esteraz) olarak ta bilinen lipolitik enzimlerin varlığıyla bu peynirlerde lipoliz gerçekleşir. Bu lipolitik enzimler başlıca küflerden ve diğer sekonder kültürlerden köken almaktadır. Peynirin olgunlaşması esnasında süt yağının triaçilgliserol yapısının lipolitik parçalanması, daha sonraki aşamalarda metil keton, tiyoester ve lakton gibi yüksek aromatik bileşiklere parçalanmış serbest yağ asitlerinin (SYA) oluşumuyla sonuçlanır. Olgunlaşma esnasında salınan temel lezzet bileşenleri peynirin lezzetini doğrudan etkileyen serbest yağ asitleridir ve serbest yağ asitlerinin parçalanma ürünleri de farklı peynir türlerinde lezzeti doğrudan etkiler. Bu derlemede peynirde bulunan özellikle mikrobiyel kökenli lipoliz etkenleri; lipolize bağlı olarak oluşan serbest yağ asitleri, metilketon, ester, sekonder alkol gibi serbest yağ asitlerinin katabolizma ürünleri ve bu bileşenlerin lezzet üzerine etkisi irdelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Katabolik ürünler, Lezzet, Mikrobiyel lipaz, Peynir.

Formation of Microbial Lipolysis in Cheese and its Contribution of Flavour to Development

Abstract: Several biochemical changes occur during the ripening of cheese such as proteolysis and lipolysis. The latter is an important biochemical event during cheese ripening especially in varieties such as Blue and hard Italian cheeses within which an extensive lipolysis occurs. It is due to the presence of lipolytic enzymes called hydrolases (lipases and esterases) cleaving the ester linkage between a fatty acid and the glycerol moiety of the triacylglycerol. These lipolytic enzymes are mainly originated from the mould or other secondary cultures. Lipolytic degradation of triacylglycerol of milk fat during the cheese ripening results in the release of free fatty acids (FFA) that are further catabolised to highly flavoured compounds such as methyl ketones, thioesters and lactones. The major flavour compounds released during the lipolysis are free fatty acids (FFA), directly affecting the cheese flavour and also free fatty acids degradation products directly affecting flavour in different cheeses. In this review, the microbial-based lipolytic agents in cheeses, formation of free fatty acids depending on lipolysis; free fatty acids catabolism products such as metil keton, ester and seconder alcohol and contribution of these compounds to cheese flavour is compiled.

Key words: Catabolic products, Cheese, Flavour, Microbial lipase.

GİRİŞ

Peynir, çoğunlukla sütün enzimatik koagülasyonu yolu ile elde edilen bir süt ürünüdür. Bu koagülasyona çeşitli mikroorganizmalar da metabolik faaliyetleriyle katkıda bulunur (Fox ve McSweeney, 1998). Peynir üretiminden sonra kendine has tat ve aromanın oluşması için belli bir süre olgunlaştırılır.

Peynirin olgunlaşması, farklı çeşitlerinin tipik tekstürel değişiklikleri ve lezzet oluşumunu sağlayan enzimle katalizini içeren kompleks bir süreçtir (Kubickova ve Grosch, 1998). Bu süreç içerisinde karakteristik mikrofloranın gelişimi, rezidüel laktozun ve sitratın metabolize olması, proteoliz, lipoliz ve sekonder reaksiyonlar (yağ asidi katabolizması, aminoasit katabolizması ve laktatın metabolize olması) yer alır. Peynirin olgunlaşması sütün orijinal enzimleri ile bazı mikroorganizmaların oluşturdukları enzimlerin metabolik aktivitesi yoluyla katalize edilir.

Peynirin olgunlaşmasında rol oynayan önemli biyokimyasal reaksiyonlardan lipolize dair birçok çalışma (Jensen ve Sampugna, 1964; Fox ve ark.,1995; Engels ve ark., 1997; Collins ve ark.,2003; Georgala ve ark., 2005; Wolf ve ark., 2009) yürütülmüş ve lipoliz sonucu oluşan bileşenlerin peynirin lezzet oluşumuna katkısı kapsamlı olarak incelenmiştir.

Peynirde olgunlaşma sırasında uygun lezzet gelişimine süt yağlarının önemli etkisi vardır. Bu durum az yağlı sütlerden veya süt yağının diğer lipitlerle yerinin değiştirildiği sütlerde yapılan çalışmalarla ispat edilmiş ve bu sütlerden elde edilen peynirlerde uygun lezzet gelişimi yeterince olmamıştır (Foda ve ark., 1974). Lipitler lipolitik (lipaz veya esteraz yoluyla enzimatik hidroliz) veya oksidatif (kimyasal) değişiklikler geçirebilir. Fakat peynirlerde lipit oksidasyonunun derecesi, peynirin düşük redoks potansiyeli ve doğal antioksidanların varlığına bağlı olarak sınırlıdır (Fox ve ark., 1995; Singh ve ark., 2003). Buna karşın trigliseritlerin yağ

asidi ve gliserole olan enzimatik hidrolizi çoğu peynir çeşidinde lezzetin gelişimi için gereklidir (McSweeney, 2000).

Bu derlemede lipoliz oluşumuna katkıda bulunan ve büyük önem arz eden özellikle mikrobiyel kaynaklı enzimler, diğer enzim kaynakları ve bu enzimlerin peynirde lezzet bileşeni oluşumuna katkısı vurgulanmıştır.

Lipoliz

Peynirde lipoliz trigliseritlerin gliserol ile yağ asitleri arasındaki ester bağlarının lipolitik enzimlerle koparılması sonucu şekillenir. Bu biyokimyasal olaydan başlıca sorumlu olan enzimler lipaz ve esterazlardır. Bu enzimler hidrolize açıl ester zincirinin uzunluğu, substratın fizikokimyasal doğası ve enzimatik kinetiği gibi üç temel özelliğe göre ayırt edilebilmektedir (Verger ve ark., 1997).

Lipoliz sonucu serbest yağ asitleri, mono, digliseritler ve gliserol oluşur. Özellikle oluşan kısa ve orta zincirli serbest yağ asitleri peynirde lezzet oluşumuna direkt katkıda bulunur. Aynı zamanda serbest yağ asitleri mikroorganizmalar tarafından lezzet gelişimine direkt etki eden metil keton, lakton, ester, sekonder alkol ve aldehit gibi potansiyel lezzet bileşiklerine dönüştürülür.

Peynirin lipolizini gerçekleştiren enzimler; sütte doğal olarak bulunan lipoprotein lipaz, (Jensen ve Pitas, 1976) peynir yapımından önce çığ sütte gelişen psikrotrof bakteriler (Law, 1979; Jaeger ve ark., 1994), peynir yapımı sırasında lipazla olan muhtemel kontaminasyon (eksojen lipaz), peynirin olgunlaşması esnasında istemli (starter bakteri, spesifik küf ve mayalar) ya da istemsiz (non-starter laktik asit bakterileri, mayalar, küfler) olarak gelişen bakteriler (Holland ve ark., 2005) ve rennetten kaynaklanmaktadır.

Süt Lipazı

Süt, orijinal enzimleri içerisinde lipoliz olayının gerçekleşmesinde çok önemli yer tutan lipoprotein lipaz içerir. Bu enzim, plazma trigliserit metabolizmasının gerçekleştiği kandan meme hücre membranı boyunca sızma sonucu olarak süte geçer. Bu enzimin optimal miktarların (12 mg/lt) üzerinde olması durumunda hidrolitik ransidite oluşabilir. Lipazın %90'dan fazlası kazein miselleri ve yağla bileşik halinde bulunur. Bu enzim lipoprotein membranla çevrili globüller (süt yağı globül membranı) içinde bulunur. Böylece bu globüler yapıyla substrat ve enzim arasında bölme oluşturulur ve bu süt yağı globül membranına çalkalama, homojenizasyon, köpürme, dondurma gibi işlemlerle hasar verilmedikçe lipoliz gerçekleşmez (Chen ve ark., 2003). Lipoprotein lipaz, kısa ve orta zincirli yağ asitleri üzerine daha çok etkilidir. Aktivitesiyle birlikte sütte bulunan bu yağ asitlerini serbestleştirir.

Rennet

Ticari olarak kullanılan rennetlerde lipolitik aktivite görülmez. Fakat lipaz, pregastrik esteraz içeren rennet, sert İtalyan peyniri gibi peynir türlerinde arzu edilen lezzetin oluşumunda önemli rol oynar. Peynir olgunlaşması sırasında, kısa zincirli yağ asitlerinin belirgin şekilde azaldığı serbest yağ asitlerinin ise arttığı bazı değişiklikler geçirir. Bunun gerçekleşmesinde rol oynayan etmenlerden biri olan rennet; kimozen ve pepsin gibi temel enzimatik koagülant, pregastrik lipaz (PGL) gibi lipolitik enzimler ve peynirin olgunlaşması esnasında serbest yağ asitlerini parçalama yeteneğine sahip gastrik lipazı içerir (Santillo ve ark., 2007). Pregastrik esterazların (PGE) lipaz mı yoksa esteraz mı olduğuna dair bir ayırım yapmak gerekirse; PGE'nin, emülsifiye trigliseritlerden hem kısa hem de uzun zincirli yağ asiti lipolize ettiği için gliserol ester hidrolaz aktivitesine sahip olduğu söylenebilir (Jensen ve Sampugna, 1964).

Mikrobiyel Lipoliz

Peynirin mikroflorasının lipolize olan katkısı laktik ve propiyonik asit bakterileri, starter olmayan laktik asit bakterileri (NSLAB), yüzey mikroorganizmaları, mayalar ve küflerin esteraz/lipaz sistemleri yoluyla gerçekleşir (McSweeney ve Sousa, 2000). Genetik bilimindeki ilerlemelere bağlı olarak laktik asit bakterilerinin (LAB) genetiği üzerine yapılan çalışmalar, spesifik bakteriyel enzimlerin peynirin olgunlaşması üzerine rolünü açıklamaya imkan tanımıştır. Laktik asit bakterileri starter veya ilave kültür olarak veya sekonder mikrobiyel flora olarak peynir fermentasyonunda kullanılır (Pitas ve Jensen, 1970). LAB'ın lipaz ve esterazının pastörize süttten yapılmış Cheddar ve Hollanda-tip peynirlerde başlıca lipolitik aktiviteye sahip ajan oldukları görülmüştür. Bu varsayım kültür kullanılmadan üretilen peynirlerde, starter kültür kullanılanlara nazaran daha düşük düzeyde serbest yağ asitlerinin bulunması ile açıklanmaktadır (Reiter ve ark., 1967; Kilcawley ve ark., 2006).

Collins ve ark. (2003) starter laktik asit bakterilerinin otolizi ile Cheddar peynirinin olgunlaşması sırasında serbest yağ asitlerinin (SYA) artan birikimi arasında bir ilişki gözlemlemişlerdir ve bunun peynirde intrasellüler lipolitik aktivitenin artan oranına bağlı olabileceğini ifade etmişlerdir. Süt ve peynirdeki süt yağını hidrolize etmek için, LAB; Serbest yağ asitleri, tri, di ve mono-gliseritlerin ester bağlarını hidrolize etme yeteneğine sahip esterolitik/lipolitik enzim oluşturur (Holland ve Coolbear, 1996; Chich ve ark., 1997; Crow ve ark., 2001; Avila ve ark., 2007)

Pseudomonas, *Flavobacterium*, *Acinetobacter* ve propiyonik asit bakterileri gibi mikroorganizmalarla karşılaştırıldığında LAB'ın genel olarak zayıf lipolitik aktiviteye sahip olduğu; buna karşın LAB kaynaklı enzimlerin Cheddar peynirinin olgunlaşması esnasında lipolize katkıda bulunan temel kaynak olacağı düşünülmektedir (Hickey ve ark., 2006). *Lactococcus lactis*, *Lactobacillus casei*,

Lb. fermentum, *L. helveticus*, *L. rhamnosus* ve *Streptococcus thermophilus*'u da kapsayan birkaç LAB'dan yapılan çalışma sonucu esteraz enzimleri izole edilmiştir (Slattery ve ark., 2010). *Lb. helveticus* ve *Lb. casei*'de arilesteraz adı verilen enzim izole edilmiştir. Bu enzimin aktivitesiyle Parmesan peynirinin olgunlaşma sürecini model sistem kullanarak yapılan bir çalışmada (Fenster ve ark., 2003a; Fenster ve ark., 2003b) kısa zincirli esterlerin birikiminin arttığı gözlemlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada (Abeijon Mukdsi ve ark., 2009) *Enterococcus durans* Ov 421, *E. faecium* Ov 409 ve *Lb. plantarum* Ov 236 türleri kullanılarak olgunlaştırılan koyun sütlerinden elde edilmiş peynirlerde, bu mikroorganizmaların esteraz aktivitesinin kontrolü yapılmıştır. Bu çalışmada spesifik esteraz aktivitesi, substrat olan yağ asitlerinin 2 karbonludan 12 karbonluya kadar olan α -naftil (α -NA) derivatları kullanılarak hücreden yoksun ekstrelerde tespit edilmiştir. Esteraz aktivitesi, değerlendirilen türlerin tümünün hücreden yoksun ekstrelerinde 2 karbonludan 6 karbonluya kadar olan α -NA derivatlarını hidrolize etmesiyle gözlemlenmiştir. *E. durans* Ov 421'de 8 karbonlu α -NA derivatlarında esteraz aktivitesi göstermiştir. *E. faecium* Ov 409 diğer türlere göre daha yüksek spesifik esteraz aktivitesi göstermiştir. Bu tür α -NA propiyonat, bütirat ve kaproatta en yüksek spesifik aktivite göstermiştir. *L. plantarum* Ov 236 türü α -NA asetatta en yüksek spesifik aktivitede bulunmuştur.

Liu ve ark. (2001) *S. thermophilus*'tan elde ettikleri esterazların tribütirin, dikaproyin, monokaprilin ve diğer yağ asitlerinin 14 karbonluya kadar olan monogliseritleri hidrolize ettiğini bildirmişlerdir. Aynı zamanda laktokokal bir esteraz yardımıyla tri, di ve mono-gliseritlerin hidrolizini çalışmışlardır. Streptokokal esterazlarda olduğu gibi laktokokal esterazların 4 karbonludan daha uzun yağ asiti içeren trigliseritlerde ve 6 karbonludan daha uzun yağ asiti içeren digliseritlerde düşük aktivite gösterdiği saptanmıştır. Buna karşın bu laktokokal

esterazın 18 karbonluya kadar olan yağ asitlerini içeren monogliseritler üzerine aktif olduğu görülmüştür. Bu sonuçtan, LAB'ın esterazlarının diglisritlere bir miktar aktivitesiyle en fazla monogliseritler üzerine aktif olduğu varsayımı çıkarılabilir. Bunun yanı sıra LAB'ın esteraz aktivitesiyle, karbon zincir uzunluğu azaldıkça esterleşmiş yağ asidinin arttığı sonucuna da varılabilir.

Enterococcus faecalis, *E. faecium* ve bunların ortak kullanımıyla hazırlanmış peynirlerde lipolize olan katkıları incelendiği bir çalışmada (Rasouli Pirouzan ve ark., 2010), olgunlaşma süresince lipoliz indeksinin önemli ölçüde kontrol grubuna nazaran daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu peynirlerde serbest yağ asiti miktarının daha fazla olduğu bildirilmiştir. Bu sonuç ilave enterokokların peynirde lipolize katkıda bulunduğunu göstermektedir.

Propionibacterium freudenreichii'nin Emmental peynirinin lipolizinde önemli bir rolü vardır ve Emmental veya diğer İsveç tip peynirlerin üretiminde olgunlaştırma kültürü olarak kullanılır. Bugüne kadar birçok sonuç *P. freudenreichii*'nin yağ hidrolizindeki rolünü, kompleks bakteriyel ekosistem içeren İsveç tip peynirlerde göstermiştir. Dherbe'court ve ark. (2010) süt yağı emülsiyonunun substrat olarak kullanıldığı bir çalışmada *P. freudenreichii*'nin süt yağını hidrolize edebilen enzim oluşturduğunu ve üretilen serbest yağ asiti miktarının yaklaşık 8 mg/g olduğunu bildirmişlerdir. Emmental peynirindeki serbest yağ asiti miktarı 8-15 mg/g'dır. Bu sonuç *P. freudenreichii* tarafından salgılanan yüzey aktif esteraz'ın Emmental peynirinin lipolizinde görev aldığını gösterir.

Baillargeon ve ark. (1989) *Geotrichum candidum*'un 3 türünde lipaz aktivitesi bildirmişlerdir. Bu çalışmada emülsifiye oleik ve palmitik asit, lipolitik aktivite için optimum olan pH 'nın 7 ve sıcaklığın 37°C olduğu bir ortamda substrat olarak kullanılmışlardır. Freitas ve ark. (1999) Picante peynirinde 3 küf türü ve 4 bakteri türü izole etmişlerdir ve buldukları her türün lipolitik ve

proteolitik aktivitesini değerlendirmeye tabi tutmuşlardır. Tribütirin'in substrat olarak kullanıldığı uygulamada en yüksek lipolitik aktivite *Yarrowia lipolytica* için bildirilmiş, diğer türlerde daha düşük konsantrasyonlarda serbest yağ asitleri gözlemlenmiştir.

Brevibacterium linens olgunlaşma sırasında lipolizin önemli seviyelere çıktığı bazı peynirlerde önemli bir flora bileşenidir. Bu bakterinin lipolitik aktivitesi emülsifiye zeytinyağının substrat olarak kullanıldığı bir çalışmada (Sorhaug ve Ordal, 1974) gösterilmiştir.

Küfle olgunlaştırılan peynirlerdeki küflerden kaynaklı lipoliz, özellikle mavi damarlı peynir ve buna benzer tür peynirlerin kendine has lezzet ve aroma kazanmasında önemli bir unsurdur. Bu tür peynirlerin yapımında kullanılan küflerin lipaz/esteraz ürettiğine dair çeşitli çalışmalar yürütülmüş ve *Penicillium camemberti*, *P. roqueforti*, *P. Candidum*, *P. Citrinum*, *P. Restrictum*, *P. Funiculosum*, *P. melnii* ve *P. puberulum*'un ekstrasellüler lipolitik enzim ürettikleri bildirilmiştir (Zong ve Li, 2010).

Penicillium roqueforti, biri asidik diğeri alkali olmak üzere 2 adet ekstrasellüler lipaz üretir (Lobyreva ve Marchenko, 1980). Asidik lipaz mavi peynirlerde hakim pH'ya yakın optimum bir pH göstermesine karşın süt kaymağına karşı en yüksek lipolitik aktiviteyi alkalın lipaz gösterir. Kornacki ve ark. (1979) alkalın lipazın süt yağına olan spesifitesine bağlı olarak, olgunlaşma esnasında peynirde kısa zincirli yağ asitlerinin miktarının arttığını tespit etmişlerdir. *Penicillium camemberti* pH'nın 9 ve sıcaklığın 35°C olduğu bir ortamda tribütirin üzerine aktif olan ekstrasellüler bir lipaz üretir (Lamberet ve Lenoir, 1976)

Küflü peynirlerin doğal florasında yer alan *Penicillium expansum* yapılan bir çalışmada yağ asiti esterlerinden arbutinin elde edilmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bu çalışmayla geçmişte diğer lipazlara göre daha fazla hidrofobik rezidü biriktirdiği

gösterilmiş olan bu lipazın önemli bir katalitik özelliğe sahip olduğu bildirilmiştir (Yang ve ark., 2010). Yine bu flora küflerinden *P. verrucosum*, katı hal fermentasyonu yöntemiyle çalışılan sıcaklığın 420C, pH'nın 8.5 olduğu bir uygulamada lipaz üretmiştir (Menoncin ve ark., 2010) *P. chrysogenum*, tribütirinin substrat olarak kullanıldığı bir araştırmada (Cho ve ark., 2007) ekstrasellüler lipaz üretmiş ve bu enzimatik aktivitenin maksimum seviyede gerçekleşmesi için sıcaklığın 30oC, pH'nın 7 olduğu optimal koşula ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir.

Serbest Yağ Asiti Katabolizmasının Lezzet Oluşumuna Katkısı

Peynirde lipolize bağlı oluşan serbest yağ asiti (SYA)'nden uzun zincirli yağ asitleri (>12 karbon) yüksek algı eşiklerine bağlı olarak lezzette çok az rol oynamaktadır. Orta ve kısa zincirli yağ asitlerinin sahip oldukları daha düşük algı eşiklerinden dolayı peynire lezzet veren karakteristik özellikleri bulunur. Cheddar, Gouda ve İsveç - tipi peynirlerde olgunlaşmanın sonuna doğru lipoliz seviyesi düşüktür ve lezzete olan katkısı azdır (Picque ve ark., 2009; Kelly ve ark., 2010). Buna karşın sert İtalyan peyniri, yüzey olgunlaşmış peynir ve mavi peynir gibi türlerde lipoliz yoğundur ve uygun lezzet gelişimi için gereklidir.

Arjantin mavi peynirlerinde 9 adet uçucu yağ asiti bulunmuştur. Bu peynirlerde bütanoik ve hekzanoik asit yüksek miktarda saptanmış, bulunan tüm bileşenlerin lezzetin oluşumuna katkıda bulunduğu belirtilmiştir (Wolf ve ark., 2011).

Peynirde, lipoliz sonucu özellikle kısa ve orta zincirli SYA oluşumu peynirin lezzetine direkt katkıda bulunur (Wolff ve ark., 1999) (Tablo 2). SYA aynı zamanda metil keton, lakton, ester, alkan ve sekonder alkol gibi lezzet ve aroma bileşenlerinin üretimine neden olan bir dizi katabolik reaksiyonlar için prekürsör molekül olarak rol oynar. Bu

bileşenler farklı aromatik özelliklere ve düşük algı eşiğine sahiptir.

Metilketonlar, mavi peynirlerde en önemli lezzet bileşenidir ve bu tür peynirlerde yüksek konsantrasyonlarda bulunurlar. Mavi peynirlerde bulunan metilketon, *P. roqueforti*, *P. camamberti* ve *G. candidum*'un enzimatik aktivitesiyle oluşturulur. Bu mikroorganizmalar β -oksidasyon yoluyla enzimatik bir sistem oluşturarak metilketon oluşumunu sağlarlar. Metil propil keton, metil amil keton, metil heksil keton, metil heptil keton, metil oktil keton ve etil amil keton gibi ketonlara bağlı

olarak gelişen mantarimsı, küfümsü ve meyvemsi lezzet, küfle olgunlaştırılan peynirlerin karakteristik özelliğidir.

Sıcaklık, pH, küflerin fizyolojik durumu ve yağ asiti konsantrasyonu gibi birçok sayıda faktör metil keton üretim oranını etkiler. Küflerin hem spor hem de miselyum formları metilketon üretme yeteneğine sahiptir. Metilketonların üretim kapasitesi SYA prekürsörlerinin konsantrasyonuna direkt bağlı değildir. Hatta SYA'nın yüksek konsantrasyonları *P. roqueforti* açısından toksiktir (Lobyreva ve Marchenko, 1980).

Tablo 1. Bazı yağ asitlerinin lezzet özellikleri ve algı eşik değerleri

Table 1. Flavour characteristics of some of fatty acids and their perception thresholds

Yağ asitleri	Lezzet Özelliği	Algı Eşik Değeri (ppm)
Asetik asit	Sirke, keskin	22-54, 5-7
Propiyonik asit	Sirke, keskin	40.3
Bütirik asit	Ransit, peynir	0.3-7, 0.6-3
İzobütirik asit	Tatlı, hafif, çürük elma	5.3
İzovalerik asit	Çürük elma, hafif, meyvemsi	0.07-1
Hekzanoik asit	Keskin, mavi peynir	5-15, 2.5-10
Oktanoik asit	Mumsu, sabunumsu, küflü, ransit, meyvemsi	5.8-19, 10-350
Metiloktanoik asit	Mumsu	0.02
Etiloktanoik asit	Keçi sütü tadı	0.0018-2.4

Esterlerin Parmigiano-Rerreggiano peynirinde lezzete önemli katkısı olduğu bildirilmiştir. Engels ve ark. (1997) birçok peynir çeşidinde özellikle meyvemsi bir lezzet oluşan Gruyère, Parmesan ve Proosdij'de etil bütanoatın yüksek konsantrasyonları bulmuştur. Aynı şekilde Wolf ve ark. (2011), Arjantin mavi peynirinde etil esterlerden, etil bütanoat ve etil hekzanoatı yüksek miktarlarda tespit etmişlerdir. Bu iki bileşenin diğer küfle olgunlaştırılmış peynirlerde de yüksek oranda olduğu bildirilmiştir.

Camembert peynirinde bulunan laktonlar; γ -dekalakton, δ -dekalakton, γ -dodekalakton ve δ -dodekalaktondur. Bu bileşenler de çoğunlukla mavi peynirlerde bulunur ve meyvemsi bir lezzet özelliğine sahiptir. Özellikle sahip olduğu düşük algı

eşiği ve meyvemsi lezzeti ile Camembert peynirinde final lezzet oluşumunda oldukça etkili bileşendir (Dumont ve Adda, 1979). Laktonlar hidroksile yağ asitlerinin prekürsörleridir. Ruminantların meme bezinde yağ asiti katabolizmasını sağlayan δ -oksidasyon sistemi bulunmasına bağlı olarak buradaki oksidasyon, lakton prekürsörleri için primer kaynaktır. Dolayısıyla lakton üretimi mevsim, beslenme, laktasyon dönemi, emzirme gibi faktörlerden etkilenir.

Peynirde sekonder alkoller metilketonların enzimatik redüksiyonu ile oluşturulabilirler. Mavi peynirde metilketonların sekonder alkollere redüksiyonundan *P. roqueforti* sorumludur. İzopropil alkol, heksilmetil karbinol, 2-nonadekanol ve 2-

bütanol'a çoğu yumuşak peynirde rastlanır ve mavi peynirlerin lezzet oluşumunda rol oynayan tipik bileşenlerdendir. Özellikle camembert peyniri bunlardan mantarimsı lezzet özelliğine sahip 3-hidroksi-1-okten içermekte ve bu bileşen camembert peynirinin aromatik bileşenleri içinde kilit rol oynayanlardan biri olarak göze çarpmaktadır (Molimard ve Spinnler, 1996).

SONUÇ

Mavi peynir, sert İtalyan peyniri gibi peynir türlerinde görülen lipoliz, karakteristik lezzet oluşumu için gereklidir. Bu derlemede lipolize bağlı olarak oluşan SYA ve bu SYA'nın prekürsör olarak mikrobiyel, rennet kaynaklı, lipoprotein lipaz gibi ajanlarla metil ketonlar, esterler gibi katabolizma ürünlerine dönüşümü detaylandırılmıştır. Oluşan bu ara ve son ürünlerde her birinin kendine has bir lezzet barındırma özelliklerinin olduğu görülmüştür. Elde edilen bu bilgilerden peynirlerin duyu analizleri yapılarak öngörülen subjektif değerlendirmeler yerine, oluşan SYA ve diğer bileşenlerin profiline bakılarak peynirde kalite kontrol sistemine yeni ve daha bilimsel bir bakış açısı kazandırılabilir. Özellikle Türkiye'de lokal olarak üretimi yapılan olgunlaştırılmış civil peyniri, Van otlu peyniri, Isparta çömlek peyniri gibi küfle olgunlaştırılan peynirlerde yağ asiti profillerinin ortaya konması, ekonomik ve tanıtımsal açıdan ülkeler bazında bu peynirlerin hak ettiği konuma yükselmesinde rol oynayabilir.

KAYNAKLAR

- Abeijon Mukdsi MC., Medina RB., Katz MB., Pivotto R., Gatti P., Gonza'lez SN., 2009. Contribution of lactic acid bacteria esterases to the release of fatty acids in miniature ewe's milk cheese models. *J. Agric. Food Chem.*, 57, 1036-1044.
- Avila M., Calzada J., Garde S., Nunez M., 2007. Lipolysis of semi-hard cheese made with a lactacin 481-producing *Lactococcus lactis* strain and a *Lactobacillus helveticus* strain. *INRA, EDP Sciences*, 87, 575-585.
- Baillargeon MW., Bistline RG., Sonnet PE., 1989. Evaluation of strains of *Geotrichum candidum* for lipase production and fatty acid specificity. *Appl. Environ. Microbiol.*, 30, 92-96.
- Chen L., Daniel RM., Coolbear T., 2003. Detection and impact of protease and lipase activities in milk and milk powders. *Int. Dairy J.*, 13, 255-275.
- Chich JF., Marchesseau K., Gripon JC., 1997. Intracellular esterase from *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* NCDO 763: Purification and characterization. *Int. Dairy J.*, 7, 169-174.
- Cho HY., Bancarz R., Ginaslka G., Leonowicz A., Cho NS., Ohga S., 2007. Culture conditions of *psychrotrophic fungus, Penicillium chrysogenum* and its lipase characteristics. *J. Fac. Agr. Kyushu U.*, 52, 281-286.
- Collins YF., McSweeney PLH., Wilkinson MG., 2003. Evidence of a relationship between autolysis of starter bacteria and lipolysis in Cheddar cheese during ripening. *J. Dairy Res.*, 70, 105-113.
- Crow V., Curry B., Hayes M., 2001. The ecology of non-starter lactic acid bacteria (NSLAB) and their use as adjuncts in New Zealand Cheddar. *Int. Dairy J.*, 11, 275-283.
- Dherbe'court J., Falentin H., Jardin J., Maillard MB., Baglinie're F., Barloy-Hubler F., Thierry A., 2010. Identification of a secreted lipolytic esterase in *Propionibacterium freudenreichii*, a ripening process bacterium involved in Emmental cheese lipolysis. *Appl. Environ. Microbiol.*, 76, 1181-1188.
- Dumont JP., Adda J., 1979. Flavour formation in dairy products. In "Progress in Flavour Research", Eds., Land DG. and Nursten HE., Applied Science, Norwich.
- Engels WJM., Dekker R., De Jong C., Neeter R., Visser S., 1997. A comparative study of volatile compounds in the water-soluble fraction of various types of ripened cheese. *Int. Dairy J.*, 7, 255-263.
- Fenster KM., Parkin KL., Steele JL., 2003a. Nucleotide sequencing, purification and biochemical properties of an arylesterase from *Lactobacillus casei* LILA. *J. Dairy Res.*, 86, 2547-2557.

- Fenster KM., Parkin KL., Steele JL., 2003b. Intracellular esterase from *Lactobacillus casei* LILA: Nucleotide sequencing, purification, and characterization. J. Dairy Res., 86, 1118–1129.
- Foda EA., Hammond EG., Reinbold GW., Hotchkiss DK., 1974. Role of fat in flavour of Cheddar cheese. J. Dairy Sci., 57, 1137–1142.
- Fox PF., Singh TK., McSweeney PLH. 1995. Biogenesis of flavour compounds in cheese. In "Chemistry of Structure/Function Relationships in Cheese", Eds., Malin EL. and Tunick MH., Plenum Press, New York.
- Fox PF., McSweeney PLH. 1998. Chemistry and biochemistry of cheese and fermented milks. In "Dairy Chemistry and Biochemistry", Eds., Fox PF. and McSweeney PLH., Blackie Academic & Professional, London.
- Freitas AC., Pintado AE., Pintado ME., Malcata FX., 1999. Role of dominant microflora of Picante cheese on proteolysis and lipolysis. Int. Dairy J., 9, 593–603.
- Georgala A., Moschopoulou E., Aktypis A., Massouras T., Zoidou E., Kandarakis I., Anifantakis E., 2005. Evolution of lipolysis during the ripening of traditional Feta cheese. Food Chem., 93, 73-80.
- Hickey DK., Kilcawley KN., Beresford TP., Sheehan EM., Wilkinson MG., 2006. The influence of a seasonal milk supply on the biochemical and sensory properties of Cheddar cheese. Int. Dairy J., 16, 679–690.
- Holland R., Coolbear T., 1996. Purification of tributyrin esterase from *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* E8. J. Dairy Res., 63, 131–140.
- Holland R., Liu S-Q., Crow VL., Delabre ML., Lubbers M., Bennett M., Norris G., 2005. Esterases of lactic acid bacteria and cheese flavour: Milk fat hydrolysis, alcoholysis and esterification: a review. Int. Dairy J., 15, 711-718.
- Jaeger KE., Ransac S., Dijkstra BW., Colson C., Heuvel M., Misset O., 1994. Bacterial lipases. FEMS Microbiol Rev., 15, 29-63.
- Jensen RG., Sampugna J., 1964. Lipolysis of synthetic and milk triglycerides by pregastric esterase. J. Dairy Sci., 47, 664.
- Jensen RG., Pitas RE., 1976. Milk lipoprotein lipases: a review. J. Dairy Sci., 59, 1203–1214.
- Kelly AL., Voigt DD., Chevalier F., Qian MC., 2010. Effect of high-pressure treatment on microbiology, proteolysis, lipolysis and levels of flavour compounds in mature blue-veined cheese. Innovat. Food Sci. Emerg. Tech., 11, 68-77.
- Kilcawley KN., Hickey DK., Beresford TP., Wilkinson MG., 2006. Starter bacteria are the prime agents of lipolysis in cheddar cheese. J. Agric. Food Chem., 54, 8229-8235.
- Kornacki K., Stepaniak L., Adamiec J., Grabska J., Wrona K., 1979. Characteristics of lipolytic mould preparations as compared to hog pancreas lipase. Milchwissenschaft, 34, 340–343.
- Kubickova J., Grosch W., 1998. Evaluation of flavour compounds of Camembert cheese. Int. Dairy J., 8, 11-16.
- Lamberet G., Lenoir J., 1976. Les caracteres du systeme lipolytique de l'espece *Penicillium caseicolum*. Lait, 56, 119.
- Law BA., 1979. Review of the progress of dairy science: enzymes of *psychrotrophic bacteria* and their effects on milk and milk products. J. Dairy Sci., 46, 573–588.
- Liu S-Q., Holland R., Crow VL., 2001. Purification and properties of intracellular esterases from *Streptococcus thermophilus*. Int. Dairy J., 11, 27–35.
- Lobyreva LB., Marchenko AI., 1980. Isolation and partial characterization of the lipases of *Penicillium roqueforti*. Int. Microbiol., 49, 924–930.
- McSweeney PLH., Sousa MJ., 2000. Biochemical pathways for the production of flavour compounds in cheeses during ripening: A review. Lait, 80, 293-324.
- Menoncin S., Domingues NM., Freire DMG., Toniazzo G., Cansian RL., Oliveira JV.,
- Luccio MD., Oliveira D., Treichel H, 2010. Study of the extraction, concentration, and partial characterization of lipases obtained from *Penicillium verrucosum* using solid-state fermentation of soybean bran. Food Bioprocess Technol., 3, 537-544.

- Molimard P., Spinnler HE., 1996. Compounds involved in the flavor of surface mould-ripened cheeses: origins and properties. *J. Dairy Sci.*, 79, 169-184.
- Picque D., Martin del Campo ST., Bonnaire N., Corrieu G., 2009. Initial studies into the characterisation of ripening stages of Emmental cheeses by mid-infrared spectroscopy. *Dairy Sci. Technol.*, 89, 155-167.
- Pitas RE., Jensen RG., 1970. Action of pregastric esterase on synthetic triglycerides combining butyric acid. *J Dairy Sci*, 53, 1083.
- Rasouli Pirouzian H., Hesari J., Farajnia S., Moghaddam M., Ghiassifar S., Manafi M., 2010. Inclusion of *Enterococcus faecalis* and *Enterococcus faecium* to UF White Cheese. *WASET*, 66, 850-854.
- Reiter B., Fryer TF., Pickering A., Chapman HR., Lawrence RC., Sharpe ME., 1967. The effect of the microbial flora on the flavour and free fatty acid composition of Cheddar cheese. *J. Dairy Sci.*, 34, 257-271.
- Santillo A., Di Matola M., Cifuni F., Pizzillo M., D'Urso S., Albenzio M., 2007. Assessment of proteolysis and lipolysis in cheeses made using artisanal lamb rennet paste. *Ital. J. Anim. Sci.*, 6, 598-598.
- Singh TK., Drake MA., Cadwallader KR., 2003. Flavor of Cheddar cheese: a chemical and sensory perspective. *Com. Rev. Food Sci. Food Safety*, 2, 139-162.
- Slattery L., O'Callaghan J., Fitzgerald GF., Beresford T., Ross RP., 2010. Invited review: *Lactobacillus helveticus*—a thermophilic dairy starter related to gut bacteria. *J. Dairy Res.*, 93, 4435-4454.
- Sorhaug T., Ordal ZJ., 1974. Cell-bound lipase and esterase of *Brevibacterium linens*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 27, 607-608.
- Verger R., 1997. Interfacial activation of lipases: facts and artifacts. *Trends Biotechnol.*, 15, 32-38.
- Wolff RL., Christie WW., Pedrono F., Marpeau AM., 1999. Arachidonic, eicosapentaenoic, and biosynthetically related fatty acids in the seed lipids from a primitive gymnosperm, *Agathis robusta*. *Lipids*, 34, 1083-1097.
- Wolf IV., Meinardi CA., Zalazar CA, 2009. Production of flavour compounds from fat during cheese ripening by action of lipases and esterases. *Protein Pept. Lett.*, 16, 1235-1243.
- Wolf IV., Perotti MC., Zalazar CA., 2011. Composition and volatile profiles of commercial Argentinean blue cheeses. *J. Sci. Food Agr.*, 91, 385-393.
- Yang RL., Li N., Ye M., Zong MH., 2010. Highly regioselective synthesis of novel aromatic esters of arbutin catalyzed by immobilized lipase from *Penicillium expansum*. *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, 67, 41-44.
- Zong MH., Li N., 2010. Lipases from the genus *Penicillium*: production, purification, characterization and applications. *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, 66, 43-54.